Zur Kenntnis der intramolekularen Umlagerung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1912 von

H. Gordon Rule, B. Sc.

aus London.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraſse Nr. 1.

1913.

Zur Kenntnis der intramolekularen Umlagerung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1912 von

H. Gordon Rule, B. Sc.

aus London.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1913.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0135

To my Mother and Father.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern: Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. Theoretischer Teil 9

II. Experimenteller Teil.

A. Umwandlungstemperaturen bei Isomeren.

1. a) Darstellung der n- und s-Form von 1-Parabromphenyl-5-amino-triazol-4-carbonsäureester 19
   b) Gleichgewichtsbestimmungen 20
   c) Löslichkeitsbestimmungen 22
   d) Berechnung von G bei 50° 23
   e) Stabilitätsversuche 24
2. Darstellung der n- und s-Form von 1-Paranitrophenyl-5-amino-triazol-4-carbonsäureester 26
3. Darstellung von 5-Paranitroanilinotriazol-4-carbonsäure . . 28
4. Darstellung von 5-Paranitroanilinotriazol 28
5. a) Darstellung von 1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureamid . 29
   b) Gleichgewicht in der Schmelze 31
   c) Stabilitätsversuche 31
6. a) Darstellung des Benzoylkampfer 32
   b) Stabilitätsversuche 34

Anhang:

a) Der Einfluss der Konzentration auf das Gleichgewicht . . 34
b) Gleichgewichtsbestimmungen mit Phenylaminotriazolcarbonsäureester 36
c) Molekulargewichtsbestimmungen 39

B. Umwandlung der Isomeren.

a) Darstellung der α- und β-Form des Benzoylformaldehydrazons . 40
b) Stabilitätsversuche 41
c) Gleichgewichtsversuche 42
d) Löslichkeitsversuche 47
e) Chemisches Verhalten 47

A. Umwandlungstemperatur bei Isomeren.

Die Erscheinung der Dimorphie ist charakterisiert durch die Existenz einer Umwandlungstemperatur. Bei derselben sind beide dimorphe Formen dauernd stabil, während oberhalb der Umwandlungstemperatur die eine, unterhalb derselben die andere Form stabil ist.

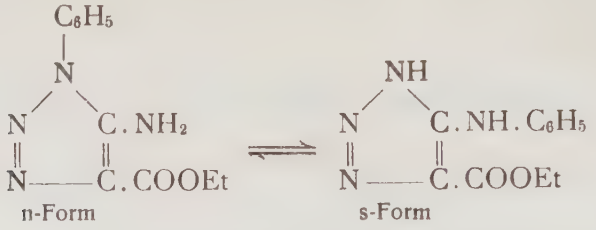
Eines der besten bekannten Beispiele der Dimorphie bietet der Schwefel, der in verschiedenen Formen vorkommt, von denen die rhombische und die monokline am besten erforscht sind. Unterhalb 95,6° ist die rhombische Form stabil und die monokline labil, während oberhalb dieser Temperatur die Rollen vertauscht sind. Bei 95,6°, der Umwandlungstemperatur, können beide Formen nebeneinander in einem Zustande des Gleichgewichts bestehen. Der Versuch hat gezeigt, dafs bei diesem Punkt die Werte für die Löslichkeit sowie für den Dampfdruck für beide Formen dieselben sind. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, den Umwandlungspunkt, durch Messung dieser Funktionen bei verschiedenen Temperaturen, zu bestimmen.

Die Chemie dimorpher Substanzen kennt bereits viele solcher experimentell bestimmten Umwandlungstemperaturen, aber bis jetzt ist kein Fall von chemischer Isomerie beobachtet worden, der eine Umwandlungstemperatur aufweist, obgleich neuere Forschungen die Existenz solcher Umwandlungspunkte voraussehen lassen.

Im allgemeinen tritt bei solchen Isomeren, welche sich leicht wechselseitig umlagern, beim Schmelzen eine teilweise Umlagerung ein, und man erhält eine Flüssigkeit, die beide Formen im Gleichgewicht enthält. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man auch durch Anwendung eines Lösungsmittels, hier spielt jedoch die spezifische Natur des letzteren eine Rolle und beeinflufst die Gleichgewichtsmischung. Im Jahre 1898 zeigt van't Hoff[1]) auf Grund theoretischer Überlegungen, dafs in diesem Fall das Gleichgewicht eine Funktion der Löslichkeiten der beiden Formen sei, aber weiter-

1) Vorles. über theor. und physik. Chemie I, 217.

hin wurde darin kein wirklicher Fortschritt gemacht, bis 1910 Dimroth[2]) auf experimentellem Wege bewies, dafs bei den beiden isomeren Triazolderivaten:



das Gleichgewicht in einem beliebigen Lösungsmittel sich durch die Gleichung ausdrücken läfst:

$$\frac{C_n}{C_s} = \frac{L_n}{L_s} \cdot G \ ,$$

wobei C_n und C_s die Konzentrationen der n- und s-Form im Gleichgewichtszustande, und L_n und L_s die Löslichkeiten in dem Lösungsmittel bedeuten. G ist eine Konstante für ein bestimmtes Paar von Isomeren und ist unabhängig vom Lösungsmittel, variiert jedoch mit der Temperatur.

Wenn nun bei einer beliebigen Temperatur G = 1 ist, und zu einer gesättigten Lösung der n- und s-Form kleine Mengen dieser beiden Formen als Bodenkörper hinzugefügt werden, so ist leicht einzusehen, dafs keine Veränderung Platz greift, da ja die festen Körper mit der Lösung im Gleichgewicht sind. Ist jedoch G gröfser als 1, so geht s teilweise in Lösung und wird in n umgewandelt. Die nunmehr übersättigte Lösung wird n abscheiden, bis der ursprüngliche Zustand des Gleichgewichts wieder erreicht ist. Weitere s-Form geht in Lösung und wird isomerisiert und so fort bis schliefslich nur n als Bodenkörper zurückbleibt, d. h. n ist die stabile Form. Ist andererseits G kleiner als 1, so ist s die stabile Form.

Bei der Umwandlungstemperatur haben dann dimorphe Substanzen dieselbe Löslichkeit, und bei chemischen Isomeren ist das Verhältnis der Löslichkeiten gleich dem der Konzentrationen im Gleichgewichtszustand, also:

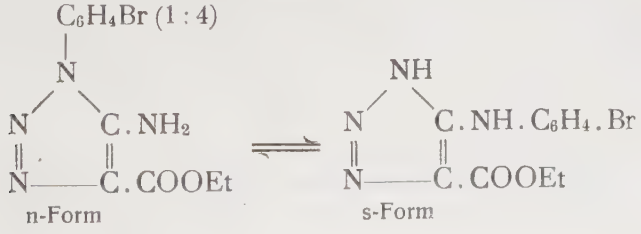
$$\frac{C_n}{C_s} = \frac{L_n}{L_s}, \text{ da } G = 1.$$

2) Ann. 377, 127 (1910).

Während jedoch in dem Falle dimorpher Substanzen schon eine grofse Anzahl solcher Umwandlungstemperaturen bestimmt worden ist, konnte bis jetzt ein solcher Punkt bei chemischen Isomeren nicht gefunden werden. Wenn man die Kurven für $\frac{C_n}{C_s}$ und $\frac{L_n}{L_s}$ aufzeichnet, so schneiden sie einander in einem Punkt; dieser Punkt entspricht der Umwandlungstemperatur. In vielen Fällen schneiden sich die Kurven — wenn sie dies überhaupt tun — bei einer Temperatur, die aufserhalb praktischer Grenzen liegt, so dafs also der Schnittpunkt auf experimentellem Wege nicht bestimmt werden konnte. Ferner mufs für die Bestimmung von $\frac{C_n}{C_s}$ und $\frac{L_n}{L_s}$ die Isomerie derart beschaffen sein, dafs die eine Form in Gegenwart der anderen quantitativ bestimmt werden kann; dafs einerseits die Geschwindigkeit der Isomerisation grofs genug ist, um Gleichgewichtsbestimmungen innerhalb praktisch möglicher Zeitgrenzen auszuführen, andererseits nicht so grofs, dafs sie Fehler bei Löslichkeitsbestimmungen veranlafst. Endlich darf die Umwandlungstemperatur dem Schmelzpunkt nicht zu nahe liegen.

Die Aminotriazolderivate Dimroths sind für derartige Untersuchungen wohl geeignet, nicht allein wegen der Genauigkeit, mit der die eine Form in Gegenwart der anderen bestimmt werden kann, sondern auch weil eine geringe Abänderung der Molekularkonstitution eine grofse Veränderung des Wertes für G zur Folge hat. Beim Phenylaminotriazolcarbonsäureäthylester wurde gefunden, dafs bei 60° G 2,3, also die s-Form stabil war, während für den Methylester der Wert 0,33 beträgt, und also die n-Form stabil war. Danach ist zu erwarten, dafs sich ähnliche Triazolderivate finden lassen, für welche innerhalb praktischer Temperaturgrenzen G = 1 wäre.

Es wurden in dieser Richtung im hiesigen Laboratorium durch Herrn Hammick einige vorläufige Versuche angestellt, die äufserer Umstände halber abgebrochen wurden. Die Arbeit wurde mit folgendem isomeren Paar ausgeführt:



und die erhaltenen Resultate wiesen darauf hin, dafs bei einer Temperatur in der Nähe von 40°, $G = 1$ sein mufste. Die von ihm erhaltenen Zahlen in Benzollösung waren folgende:

Temp.	$\frac{C_n}{C_s}$	$\frac{L_n}{L_s}$
139°	0,26	—
100°	0,26	—
40°	—	0,26
25°	—	0,48

Aus dem kleinen Temperaturkoeffizient für $\frac{C_n}{C_s}$ zwischen 100° und 139° konnte man folgern, dafs in der Nähe von 40° $\frac{C_n}{C_s}$ gleich $\frac{L_n}{L_s}$ d. h. $G = 1$ sein müfste. In der folgenden Untersuchung wurde die obige Arbeit fortgesetzt.

Um zu bestimmen, welche der beiden Formen bei einer bestimmten Temperatur stabil ist, wurden sogenannte Stabilitätsversuche angestellt. Die zuerst angewandte Methode bestand darin, dafs kleine Mengen der n- und s-Form, mit einem Lösungsmittel[3]) befeuchtet, in Röhren eingeschmolzen wurden, die in einen Thermostaten mit der gewünschten Temperatur eingetaucht wurden. Nach Verlauf einer genügend langen Zeit wurden die Röhren herausgenommen und Isomerisation in der einen oder anderen Richtung durch Analyse bestimmt.

Bei Temperaturen von 100° und 120° waren diese Versuche innerhalb 48 Stunden beendet, dagegen war bei 30° auch nach zwei Monaten die Isomerisation noch nicht vollständig. Bei niederen Temperaturen wurde daher nach einem anderen Verfahren gegriffen. Eine innige Mischung der beiden Formen — mit ein wenig Lösungsmittel benetzt — wurde in ein Dilatometer gebracht, das danach mit Quecksilber gefüllt wurde, und die Volumänderung abgelesen. Vorherige Versuche hatten gezeigt, dafs die s-Form spezifisch schwerer war, so dafs ein Fallen im Dilatometer einer Umwandlung von n- in s-Form entsprach. Wegen der grofsen Empfindlichkeit des Dilatometers dauerten die Versuche bei den höheren Temperaturen nur einige Stunden, und sogar bei 0° genügten die über ein paar Tage

3) Das Lösungsmittel wird nur zugefügt um die Isomerisation zu beschleunigen. Im Einklang mit der Theorie wurde gefunden, dafs die Stabilität von dem angewandten Lösungsmittel unabhängig war.

ausgedehnten Beobachtungen, um die Richtung der Isomerisation nachzuweisen.

Die nach diesen Methoden erlangten Resultate stimmten überein und erwiesen, dafs zwischen 0° und 120° nur die s-Form stabil war. Bei Anwendung einer reichen Auswahl von Lösungsmitteln — Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Toluol und Benzylalkohol — waren die erhaltenen Resultate in jedem Falle dieselben, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dafs G von dem Lösungsmittel unabhängig ist.

Die unerwartete Stabilität der sauren Form bei allen Temperaturen, bei welchen Beobachtungen gemacht wurden, machte einen Fehler in den von Herrn Hammick erhaltenen Zahlen wahrscheinlich. Daher wurde $\frac{C_n}{C_s}$ und $\frac{L_n}{L_s}$ in Alkohol und in Tetrachlorkohlenstoff mit folgenden Resultaten bestimmt:

Lösungsmittel	Temp.	$\frac{C_n}{C_s}$	$\frac{L_n}{L_s}$	$G\left(=\frac{C_n}{C_s}\cdot\frac{L_s}{L_n}\right)$
Alkohol	30°	—	0,072	
	40°	—	0,076	
	50°	[0,042][4])	0,086	0,49
	60°	0,046	—	
	97°	0,063	—	
Tetrachlorkohlenstoff	40°	—	0,260	
	50°	[0,146][4])	0,234	0,62
	60°	0,138	0,210	
	97°	0,101	—	

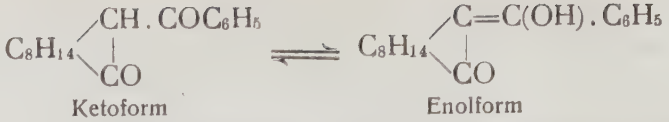
Nach den Zahlen ist bei 50° in Alkohol G = 0,49 und in Tetrachlorkohlenstoff G = 0,62.

Diese Zahlen stimmen nicht besonders nahe überein, an der Differenz ist wahrscheinlich zum Teil die Untauglichkeit des letzteren Lösungsmittels für Gleichgewichtsbestimmungen schuld. Die Tatsache, dafs G kleiner als 1 ist, steht also mit der durch das Experiment erwiesenen Stabilität der sauren Form im Einklang.

Während der Ausführung dieser Versuche bestimmte Herr Mason[5]) — ebenfalls im hiesigen Laboratorium — die Werte $\frac{C_n}{C_s}$ und $\frac{L_n}{L_s}$ für die Keto- und Enolform des Benzoylkampfers

4) Extrapoliert.

5) Dissertation, München 1912.



Ketoform Enolform

und zeigte, dafs bei 0° unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel G = 1,06 ist. Daher wurden mit diesen Substanzen in Alkohol als Lösungsmittel Stabilitätsversuche gemacht, jedoch zwischen −20° und + 70° und die Enolform stabil gefunden, was nur der Fall sein kann, wenn innerhalb dieser Grenzen G > 1 ist. Folglich mufs der Temperaturkoeffizient von G klein sein.

Endlich wurden verschiedene andere isomere Substanzen der Triazolreihe dargestellt, jedoch als ungeeignet für die Arbeit gefunden.

B. Umwandlung von Isomeren durch Kristallisation.

Aus der Gleichung $\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} . G$, wobei G vom Lösungsmittel unabhängig ist, folgt, dafs A — wenn sie die stabile Form ist — durch Berührung mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Lösungsmittel nicht in B verwandelt werden kann, welches auch immer das Lösungsmittel sein mag. Ist G > 1, so mufs immer A, ist G < 1, so mufs immer B die stabile Form sein.

[6]) Bringt man also zwei wechselseitig mit ausreichender Geschwindigkeit umwandelbare Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammen, so mufs, wenn der Satz von van't Hoff zu Recht besteht, die Richtung des sich abspielenden Isomerisationsvorganges ausschliefslich von der konstanten G abhängen, also gänzlich unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels!

Zu dieser Behauptung steht scheinbar die Tatsache in Widerspruch, dafs in der Laboratoriumspraxis häufig Isomere durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln ineinander umwandelbar sind. Ein gutes Beispiel hierfür sind die von Bamberger[7]) studierten substituierten Formaldehydrazone. Diese Verbindungen, von denen das Nitroformaldehydrazon, $NO_2 . CH : N . NHC_6H_5$, und das Benzoylformaldehydrazon, $C_6H_5CO . CH : N . NHC_6H_5$, Vertreter sind, kommen in zwei Formen vor, der niedrig schmelzenden α-Form und der hochschmelzenden β-Form, die sich in Kristallform, Farbe,

6) Dimroth, Anm. der Chemie 377, 136 (1910).
7) Ber. 34, 2001 (1901).

Löslichkeit usw. unterscheiden, aber keine bestimmten chemischen Verschiedenheiten zeigen. Der auffallende Punkt dabei ist, dafs man, mag man von der einen oder der anderen Form ausgehen, durch Umkristallisieren aus gewissen Lösungsmitteln, Benzol, Chloroform oder Ligroin, die reine α-Form, aus anderen Lösungsmitteln, Alkohol oder Wasser, die reine β-Form erhält.

In der folgenden Untersuchung wurden die beiden Benzoylformaldehydrazone erforscht, da diese weniger als die Nitrokörper zur Zersetzung geneigt sind. Es wäre möglich, dafs sich dieses Phänomen durch die Annahme erklären liefse, dafs sich die Kristalle in Verbindung mit dem Lösungsmittel abscheiden, aber die Versuche zeigten, dafs dies nicht der Fall war. Beide Formen scheiden sich in reinem Zustande ab. Die nächste Aufgabe war daher, die stabile Form zu bestimmen, und ganz besonders ausfindig zu machen, ob unter Ligroin die α-Form und unter Alkohol die β-Form dauernd stabil ist. Beides wurde mit Einschlufsröhren und mit dem Dilatometer ausgeführt; aus den erhaltenen Resultaten ging hervor, dafs zwischen 0^0 und 110^0 nur die β-Form stabil war, unabhängig von dem Lösungsmittel, mit welchem die Formen befeuchtet wurden. Die Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur ging nur sehr langsam vor sich und läfst sich nicht leicht feststellen, ausgenommen mit dem Dilatometer, bei höheren Temperaturen erfolgte die Umwandlung rasch. In Beziehung hierauf erwähnt Bamberger, dafs ein Präparat der reinen α-Form (Smp. 114^0—115^0) nach fünfjährigem Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäfs sich in die reine β-Form (Smp. 136^0) umgewandelt hatte, während ein anderes Präparat bei $3^1/_2$ jährigem Stehen unverändert blieb. Zweifellos war die Umwandlung im ersten Falle durch die Gegenwart einer Spur Lösungsmittel veranlafst, unter dessen beschleunigender Wirkung langsam die Isomerisation Platz griff. Die Tatsachen stimmen also vollkommen mit dem van't Hoff-Dimrothschen Gesetz überein und die Erzeugung der α-Form durch Kristallisation ist ein Zeitphänomen, denn bei langem Stehen in Berührung mit der Mutterlauge wandelt sich die labile α-Form in die stabile β-Form um.

Um den Mechanismus der Reaktion verfolgen zu können, ist es von Vorteil in jedem Falle die Werte $\frac{C_n}{C_s}$ und $\frac{L_n}{L_s}$ zu kennen. Leider sind die α- und β-Form einander in ihrem Verhalten so ähnlich, dafs eine Analyse des Gleichgewichtsgemisches unmöglich war. Zu einigen qualitativen Resultaten gelangte ich durch Beobachtung der

Volumenveränderungen, die stattfinden, wenn eine Lösung der reinen α- oder β-Form bis zum Eintreten des Gleichgewichts stehen gelassen wurde. Waren diese Resultate auch nicht ganz befriedigend, so zeigten sie doch wenigstens die Richtung der Hauptisomerisation an. Es wurde festgestellt, dafs beim Lösen der α-Form in Alkohol bei 20^0 das Volumen der Lösung ungefähr eine halbe Stunde lang stetig zunahm, während bei einer Lösung der β-Form die Veränderung zu klein war, um beobachtet zu werden. Hingegen nahm mit Chloroform als Lösungsmittel das Volum der β-Form zu, während bei der Lösung der α-Form keine Volumenänderung entdeckt werden konnte. Dies deutet darauf hin, dafs das Gleichgewicht in Alkohol stark zugunsten der β-Form verschoben ist, während in Chloroform die α-Form vorherrscht. Die erhaltenen Zahlen hatten keine quantitative Bedeutung, denn nicht allein waren die Veränderungen gering, sondern es entstand auch durch die angewandte Versuchsmethode ein unvermeidlicher Verlust von einigen Minuten, ehe die Temperatur des Dilatometers ganz konstant war und die ersten Ablesungen gemacht werden konnten. Die Volumenänderungen während dieser Zeit blieben daher unberücksichtigt.

Die Löslichkeitsbestimmungen bestätigten die obigen Resultate. In Alkohol ist die β-Form leichter löslich, in Chloroform und noch mehr in Ligroin[8]) die α-Form. Dies entspricht der Beziehung $\frac{C_n}{C_s} = \frac{L_n}{L_s} \cdot G.$

Um die Erzeugung der leichter löslichen labilen Form durch Kristallisation vollständig zu erklären, mufste die Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden die Löslichkeiten der beiden Formen in Chloroform bei 0^0 und 20^0[9]) bestimmt und folgende Resultate erhalten:

	L_α	L_β	$\frac{20^0 L_\alpha}{0^0 L_\alpha}$	$\frac{20^0 L_\beta}{0^0 L_\beta}$
Bei 0^0	18,3	0,77	1,45	1,22
Bei 20^0	26,6	0,94		

Aus den Zahlen ersieht man, dafs mit wachsender Temperatur die Löslichkeit der α-Form rascher zunimmt als die der β-Form. Da

8) Wegen der äufserst geringen Löslichkeit der β-Form in Ligroin konnte mit diesem Lösungsmittel nicht gearbeitet werden.

9) Wegen der Schnelligkeit der Isomerisation konnten Bestimmungen bei höheren Temperaturen nicht gemacht werden.

$\frac{C_\alpha}{C_\beta} = \frac{L_\alpha}{L_\beta} \cdot G$, so wird diese Veränderung von $\frac{L_\alpha}{L_\beta}$ durch eine entsprechende Veränderung von $\frac{C_\alpha}{C_\beta}$ [10]) ausgeglichen, wobei sich das Gleichgewicht zugunsten der α-Form verschiebt. Die wirkliche Verschiebung ist natürlich gröfser bei gröfseren Temperaturdifferenzen. Kristallisiert man die Substanz aus Chloroform um, indem man sie zunächst bei höherer Temperatur löst, wobei sich das dieser Temperatur entsprechende Gleichgewicht zwischen den Isomeren einstellt — in Chloroformlösung überwiegt dabei stark die α-Form — und kühlt dann zwecks Kristallisation so rasch ab, dafs während des Auskristallisierens keine Umwandlung der Isomeren eintritt, so kann sich die labile α-Form in reinem Zustande ausscheiden.

Um diesen Fall leichter zu übersehen, nehme man an, dafs in der Gleichung $\frac{C_\alpha}{C_\beta} = \frac{L_\alpha}{L_\beta} \cdot G$, die Konstante G gleich 1 sei, und nicht mit der Temperatur ändere. Dann haben wir $\frac{C_\alpha}{C_\beta} = \frac{L_\alpha}{L_\beta}$. Nehmen wir weiter an, bei 0^0 lösen sich in 100 g Lösungsmittel

a g α-Form, und b g β-Form; bei der höheren Temperatur
c g α-Form, und d g β-Form; dabei ist, wie vorausgesetzt,
$\frac{c}{d} > \frac{a}{b}$; es sei $\frac{c}{d} = n\frac{a}{b}$.

Man löst nun bei der höheren Temperatur so viel Substanz auf, dafs nach Einstellung des Gleichgewichtes b g β-Form in der Lösung sind. Aus den Gleichgewichtsbedingungen folgt, dafs dann in der Lösung n . a g α-Form vorhanden sind. Denn es ist:

$$C_\alpha = C_\beta \cdot \frac{L_\alpha}{L_\beta} = b.n.\frac{a}{b} = n.a.$$

Beim Abkühlen auf 0^0 ist die Lösung für die β-Form eben gesättigt, es kristallisiert kein β aus; wohl aber kristallisiert die α-Form aus, und zwar beträgt die Menge $n.a - a = a(n-1)$ g.

Die Bedingungen zur präparativen Darstellung von reiner α-Form durch Kristallisation werden also um so günstiger sein, je gröfser n ist.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Überlegung, wenn G von 1 verschieden ist. Es sei, wie in unserem Fall, $G < 1$, also β-Form stabil.

---

10) In der Annahme, dafs G konstant bleibt. In Fällen, die schon untersucht sind, scheint der Temperaturkoeffizient von G sehr klein zu sein.

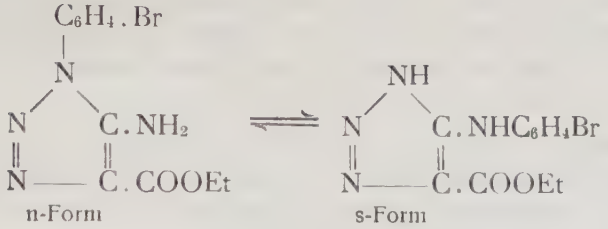
Bei der Auflösung bei höherer Temperatur seien wiederum b g β-Form in Lösung, damit befinden sich nun n . a . G g α-Form im Gleichgewicht, denn $C_\alpha = G \cdot C_\beta \cdot \frac{L_\alpha}{L_\beta} = G \cdot b \cdot n \cdot \frac{a}{b} = n \cdot a \cdot G$.

Beim Abkühlen auf 0^0 kann auch dieses Mal die β-Form nicht auskristallisieren, sondern nur α-Form; und zwar beträgt die Menge $n \cdot a \cdot G - a = a(nG - 1)$ g α-Form. Dieser Wert ist positiv, wenn $nG > 1$, es mufs also n gröfser als 1 sein, da $G < 1$.

Der Fall des Benzoylformaldehydrazons in Chloroform entspricht dem obigen in allen Einzelheiten, so dafs die viel erörterte Frage der Umwandlung eines stabilen Isomeren in ein labiles durch Kristallisation als endgültig gelöst betrachtet werden kann.

A. Experimenteller Teil.

p-Bromphenylaminotriazolcarbonsäureester und p-Bromanilinotriazolcarbonsäureester.



Dargestellt durch Mischen äquivalenter Mengen von p-Bromphenylazid, Cyanessigsäureester und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Beim Schütteln in der Kälte scheidet sich der Triazokörper langsam unter schwacher Erwärmung aus. Die Reaktion ist nach fünf Stunden beendigt und man erhält die so gebildete Neutralform praktisch rein, durch Filtration an der Pumpe und Waschen mit kaltem Alkohol, zur Entfernung einer geringen Menge eines rotgefärbten Nebenproduktes.

Ausbeute beinahe theoretisch. — Schmelzpunkt 170°.

Neutrale Form:

Das obige Produkt wurde durch Kristallisation aus viel kochendem Alkohol gereinigt; bei der Abkühlung scheidet sich die Neutralform als weifses mikrokristallinisches Pulver ab. Ein geringer Bruchteil wird in die saure Form übergeführt, die jedoch wegen ihrer viel gröfseren Löslichkeit in Lösung bleibt.

Wenig löslich in kochendem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Umwandlung in die saure Form unter dem Einflufs von Alkalien erfolgt verhältnismäfsig langsam.

Saure Form:

Erhalten aus der Neutralform durch fünfstündiges Kochen mit Pyridin. Die heifse Lösung wurde dann in Wasser gegossen und

mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach einigen Minuten ballt sich der feinverteilte Triazokörper zusammen und kann leicht abfiltriert werden.

So dargestellt ist die saure Form immer mit wenig Neutralform verunreinigt. Diese läfst sich nicht durch Kristallisation entfernen, weil sie fortwährend von der s-Form durch Umlagerung wieder erzeugt wird. Deshalb wurde der ausgefällte Körper rasch mit verdünnter Sodalösung extrahiert, die ungelöste Neutralform abfiltriert und das Filtrat durch Säure gefällt. Die Extraktion mit Alkali mufs rasch ausgeführt werden, sonst wird der Ester merklich verseift. Auf diesem Wege wurde der Körper in einem Zustande sehr feiner Verteilung erhalten, was für die Löslichkeit und Gleichgewichtsversuche sehr günstig war. Schmelzpunkt 169°.

Die saure Form ist bei weitem leichter löslich als die neutrale.

Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton. Wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

Da sie eine verhältnismäfsig starke Säure ist, kann sie in alkoholischer Lösung mit Barytwasser und Phenolphtaleïn genau titriert werden.

Schmelzpunktsbestimmung.

Wegen der Isomerisation beim Schmelzpunkt und einer dadurch verursachten Erniedrigung desselben wurden die Bestimmungen in der Art ausgeführt, dafs erst das Schwefelsäuregefäfs auf die gewünschte Temperatur erhitzt und darauf das Schmelzpunktröhrchen rasch in die heifse Flüssigkeit eingetaucht wurde.

Die Analysen waren schon von Herrn Hammick ausgeführt worden.

Gleichgewichtsbestimmungen.

Bei diesen Versuchen wurden geringe Mengen n- oder s-Form in dickwandige Glasröhren eingewogen, nebst einer zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Lösungsmittel. Hierauf wurden die Röhren zugeschmolzen und bis zur Erreichung des Gleichgewichts auf konstanter Temperatur gehalten. Zur Kontrolle wurden immer zwei gleichzeitige Versuche, in einem Falle mit der n-, im anderen Falle mit der s-Form, ausgeführt.

Die Versuche bei 97° C. wurden mit Hilfe eines kochenden Wasserbades, diejenigen zwischen 30° und 80° mittels eines Thermostaten angestellt.

Zum Schluſs wurden die Röhren abgekühlt und nach Zusatz von neutralem Alkohol mit Baryt titriert. Versuche zeigten, daſs die Gleichgewichtsröhren an der Luft abgekühlt werden konnten ohne merkliche Beeinflussung der Gleichgewichtsmischung.

Die mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel erhaltenen Resultate sind bis zu einem gewissen Betrage unsicher, erstens wegen der Zersetzung des Chlorides während des Zuschmelzens und daraus sich ergebender Bildung sauerer Dämpfe, zweitens infolge der Langsamkeit, mit welcher das Gleichgewicht erreicht wurde, ein Umstand, der längeres Erhitzen forderte, was wieder zu teilweiser Zersetzung des Triazokörpers in saure Produkte führte. Die erste Fehlerquelle wurde durch Ausziehen des Rohres vor dem Einfüllen des Lösungsmittels und Aufblasen der Hauptmenge der Chloriddämpfe vor dem Zuschmelzen einigermaſsen ausgeschaltet; jedoch zeigten Kontrollröhren, die das Lösungsmittel allein enthielten, auf dieselbe Weise zugeschmolzen und neben den Versuchsröhren in den Thermostaten gelegt wurden, noch Bildung geringer und schwankender Mengen von Säure.

Reinigung des Lösungsmittels.

Der absolute Alkohol wurde durch Stehen über Calciumspänen und darauf folgende Destillation gereinigt.

Tetrachlorkohlenstoff — Kahlbaum rein — wurde mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und zuletzt über Phosphorpentoxyd destilliert.

Bestimmungen.

a) Bei 60°:

In Alkohol (100 ccm):

Gew. Subs.	Form	Versuchsdauer	cc Titer	% s-Form	$\frac{C_n}{C_s}$
0,6001	n	24 Tage	15,30	95,6	0,046
0,6003	s	„	15,32	95,6	0,046

In CCl_4 (80 ccm):

0,1096	n	40 Tage	5,20	87,2	0,146
0,1125	s	„	5,45	88,3	0,131
				(Mittelwert	0,138)

b) Bei 97°:

In Alkohol (100 ccm):

Gew. Subs.	Form	Versuchsdauer	cc Titer	% s Form	$\frac{C_n}{C_s}$
0,4999	n	48 Std.	12,51	94,06	0,063
0,5000	s	„	12,54	94,08	0,063
In CCl_4 (150 ccm):					
0,3212	n	3 Tage	8,10	90,9	0,101
0,3190	s	„	8,05	90,9	0,101

Löslichkeitsbestimmungen:

Ausgeführt in dem von Goldschmidt[11]) beschriebenen Apparat. Der feste Körper und das Lösungsmittel wurden eine bestimmte Zeit zusammen gerührt, die gesättigte Lösung abfiltriert, gewogen und ihr Gehalt entweder durch Titration — bei der sauren Form — oder durch Verdampfen des Lösungsmittels und Wägen des Rückstandes bestimmt.

In den folgenden Versuchen wurde das Rühren 45 Minuten fortgesetzt. Es erwies sich ferner im Hinblick auf die grofse Zeitersparnis als zweckmäfsig, die Löslichkeitsbestimmung jeder Form in Gegenwart der anderen auszuführen.

Bei den Temperaturen, bei denen die Bestimmungen ausgeführt wurden, war die Umlagerung während des Versuches nur gering und durch die Arbeitsmethode ausgeschaltet. Bei einer Bestimmung wurde die saure Form direkt mit Baryt titriert, bei einer anderen die Gesamtlöslichkeit von saurer plus neutraler Form durch Verdampfen des Lösungsmittels und Wägung des Rückstandes ermittelt.

Das auf diesem Wege bestimmte Verhältnis $\frac{L_n}{L_s}$ stimmte mit dem durch gesonderte Messung von L_n und L_s gefundenen überein.

a) Gesonderte Bestimmung von L_n und L_s in Tetrachlorkohlenstoff.[12])

	L_n	L_s	$\frac{L_n}{L_s}$	
Bei 50°	0,0258	0,124		Alle Löslichkeiten sind in Gramm gelöster Substanz pro 100 g Lösungsmittel ausgedrückt.
	0,0254	0,104		
	0,0257	0,110		
Mittelwert	0,0256	0,112	0,229	

11) Zeit. f. phys. Chem. 17, 153.

12) Ausgeführt mit einem alten Präparat von CCl_4, welches Spuren von Alkohol oder Chloroform enthalten haben kann, da die Werte etwas hoch sind.

b) Bestimmung von n und s nebeneinander.

In Tetrachlorkohlenstoff:

	$L_{(n+s)}$	L_s	L_n (aus d. Differenz)	$\frac{L_n}{L_s}$
Bei 40°	0,069	0,053		
	0,067	0,054		
	0,068	0,054		
Mittelwert	0,068	0,054	0,014	0,260
Bei 50°	0,116	0,094		
	0,117	0,095		
Mittelwert	0,116	0,094	0,022	0,234
Bei 60°	0,209	0,172		
	0,202	0,167		
Mittelwert	0,205	0,169	0,036	0,214
In Alkohol:				
Bei 30°	5,75	5,36		
	5,80	5,40		
Mittelwert	5,77	5,38	0,39	0,072
Bei 40°	8,20	7,62		
	8,18	7,59		
Mittelwert	8,19	7,61	0,58	0,076
Bei 50°	10,99	10,20		
	11,28	10,31		
Mittelwert	11,14	10,25	0,88	0,086

Berechnung von G bei 50°.

Beim Aufzeichnen der Kurven für $\frac{C_n}{C_s}$ und $\frac{L_n}{L_s}$ zeigte es sich Widererwarten, dafs sie sich nicht innerhalb verwirklichbarer Grenzen schneiden. Dies wurde nachher durch die Stabilitätsversuche bestätigt, indem zwischen 0° und 120° kein Umwandlungspunkt gefunden werden konnte.

Alkohol bei 50°.

Durch Extrapolation $\frac{C_n}{C_s} = 0{,}042.$

Durch direkte Messung $\frac{L_n}{L_s} = 0{,}086.$

$$\therefore G = \frac{\frac{C_n}{C_s}}{\frac{L_n}{L_s}} = 0{,}49.$$

Tetrachlorkohlenstoff bei 50°.

Durch Extrapolation $\frac{C_n}{C_s} = 0{,}146$

und durch Messung $\frac{L_n}{L_s} = 0{,}234$

$$\therefore G = 0{,}62.$$

Die Übereinstimmung zwischen diesen zwei Werten ist nicht allzu gut, was wahrscheinlich daher rührt, dafs sich Tetrachlorkohlenstoff für Gleichgewichtsbestimmungen nicht eignet.

Stabilitätsversuche.

Diese Bestimmungen wurden anfangs durch Einschmelzen kleiner Mengen der neutralen oder sauren Form mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Lösungsmittel in engen Röhren ausgeführt. Die Röhren wurden paarweise, eine mit der neutralen, die andere mit der sauren Form, in Thermostaten auf die gewünschten Temperaturen gebracht, nach einem genügenden Zeitraum rasch geöffnet und die darüber stehende Flüssigkeit abfiltriert. Durch Prüfung des festen Rückstandes mit verdünnter Sodalösung konnte man sehen, ob eine Veränderung vor sich gegangen war.

Die auf diese Weise ausgeführten Versuche dauerten bei niedrigen Temperaturen viele Tage; in Benzol z. B. war bei 30° in zwei Monaten nur eine verhältnismäfsig geringe Menge der Neutralform in die saure umgewandelt, auch in Gegenwart von Pikrinsäure als Katalysator.

Daher wurde später die Isomerisation mit Hilfe eines Dilatometers beobachtet, und diese Versuche, bei 45° ausgeführt, waren in einigen Stunden vollendet. Auch bei —20° bis —15° konnte in einigen Tagen eine Umwandlung wahrgenommen werden.

Nach dieser Methode wurden die Versuche folgendermafsen angestellt:

Das Dilatometer wurde hergestellt durch Anschmelzen eines weiten Glasrohres an eine Kapillare. Das erstere wurde mit den gutgemischten n- und s-Formen, die vorher mit dem betreffenden Lösungsmittel angefeuchtet waren, gefüllt; das freie Ende wurde zu einer sehr feinen, dickwandigen Kapillare ausgezogen und zugeschmolzen. Der ganze Apparat wurde dann rasch mit einer Quecksilberpumpe evakuiert, die dünne Kapillare unter Quecksilber abgebrochen und nach dem Aufsteigen des Quecksilbers wieder zuge-

schmolzen. Die obere Kapillare wurde mit einer festen Millimeterskala versehen und das Dilatometer in einen Thermostaten mit der gewünschten Temperatur eingetaucht, bei den Bestimmungen bei 0^0 in ein weites isoliertes, mit fein zerstofsenem Eis gefülltes Gefäfs.

Mit Einschmelzröhren:

Solvens	Versuchsdauer	Temperatur	Stabile Form
Alkohol	24 Stunden	97^0	s-Form
	8 Tage	60^0	„
	2 Wochen	50^0	„
	6 „	22^0	„
Benzol	24 Stunden	97^0	„
	8 Wochen	22^0	„
CCl_4	24 Stunden	120^0	„
	48 „	97^0	„
	8 Wochen	22^0	„
Essigsäure	48 Stunden	80^0	„
	8 Wochen	22^0	„
Toluol	48 Stunden	80^0	„
	8 Wochen	22^0	„
Benzyl	48 Stunden	80^0	„
Alkohol	8 Wochen	22^0	„

Bei den Versuchen unterhalb 60^0 wurde eine Spur Pikrinsäure zugesetzt, um die Reaktion zu beschleunigen. Versuche mit Alkohol haben gezeigt, dafs dieser Zusatz ohne Einflufs auf das Endresultat war.

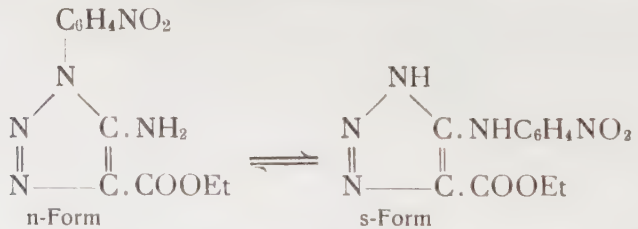
Versuche mit dem Dilatometer.

Es war zuerst notwendig, die spezifischen Gewichte der beiden Formen zu bestimmen. Dies geschah qualitativ durch Eintauchen der Kristalle in eine starke wässerige Lösung von Natriumnitrat, die vorher luftfrei gemacht wurde. Hierauf wurde die Lösung mit luftfreiem Wasser verdünnt, bis ein Punkt erreicht wurde, bei dem der eine Kristall untersank, während der andere schwebte. Die Resultate einiger Versuche zeigten, dafs die s-Form spezifisch schwerer war, so dafs also ein Fallen im Dilatometer eine Umwandlung in der Richtung n ⟶ s anzeigte.

Lösungsmittel	Temperatur	Versuchsdauer Stunden	Ablesung cm	Stabile Form
Benzol	50°	0	3,67	
		24	3,02	s
		48	2,47	
„	30°	0	2,90	
		20	2,87	s
		68	2,65	
„	0°	0	4,73	
		26	4,72	s
		144	4,69	
		250	4,65	

Bei Temperaturen zwischen 0° und 120° kann also unter einer Lösung beider nur die s-Form dauernd stabil sein, gleichgültig, welches Lösungsmittel man anwendet. Dies stimmt mit dem berechneten Wert von G überein, der bei 50° bei 0,5 liegt, in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff; der Theorie nach ist also die saure Form bei dieser Temperatur stabil.

Paranitrophenylaminotriazolcarbonsäureester und p-Nitroanilinotriazolcarbonsäureester.



Darstellung durch Kondensation von p-Nitrophenylazid mit Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Beim Mischen der Substanzen tritt starke Rotfärbung und leichte Erwärmung ein. Es wurde über Nacht in der Kälte geschüttelt, die ausgeschiedene Neutralform abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Man erhält so einen schwach braunroten Körper, der nach raschem Umkristallisieren aus Alkohol praktisch farblos ist und aus der Lösung als mikrokristallinisches Pulver ausfällt.

Ausbeute beinahe theoretisch. — Schmelzpunkt 171°.

Neutralform.

Das obige Präparat ist wenig löslich in heifsem Alkohol und sehr schwer in den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Es ist verhältnismäfsig beständig gegen Alkalien; zwei Minuten langes Kochen mit verdünnter wässeriger Sodalösung ergibt nur geringe Mengen der isomeren sauren Form.

Saure Form.

Diese Form kann aus der Neutralform durch fünfstündiges Kochen in alkoholischer Lösung dargestellt werden. Auch durch Kochen mit Pyridin oder Eisessig.

Es scheiden sich aus dem Alkohol gelbe Nadeln ab, die ein Molekül Kristallalkohol enthalten.

Schmelzpunkt 180°.

Sehr leicht löslich in wässerigem Alkali, wobei man eine stark gefärbte Lösung des scharlachroten Natriumsalzes erhält. Leicht löslich in Alkohol und mäfsig in Benzol und Chloroform.

Wegen der geringen Löslichkeit der neutralen Form und der starken Färbung der Salze der sauren Form in Lösung, was eine Titration mit Alkali unmöglich machte, konnten diese Körper nicht zur Bestimmung von G verwendet werden.

Analysen:

Neutralform:

0,2900 g Substanz ergaben 0,5067 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.

0,1542 g Substanz: 35,8 ccm N_2 bei 18° und 710 mm.

	C	H	N
Berechnet für $C_{11}H_{11}N_5O_4$:	47,63	4,00	25,3
Gef.:	47,65	4,10	25,4

Saure Form:

0,2355 g ergaben 0,4084 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.

0,1505 g Substanz: 33,85 ccm N_2 bei 16° und 727 mm.

$C_{11}H_{11}N_5O_4$:	C	H	N
Ber.:	47,63	4,00	25,3
Gef.:	47,30	4,00	25,4

Auch von den Kristallen, welche aus Alkohol sich abscheiden, und die ihr Kristallalkohol im Vakuum nur sehr langsam abgeben, wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

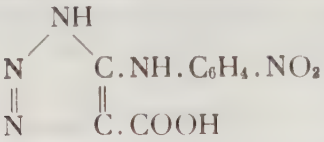
0,0819 g Substanz: 15,8 ccm N bei 16° und 715 mm.

$C_{11}H_{11}N_5O_4 . C_2H_6O$:

Ber.: 21,3% N.

Gef.: 21,45% N.

Paranitroanilinotriazolcarbonsäure.



Dargestellt aus dem p-Nitrophenyltriazolcarbonsäureester durch Hydrolyse bei anderthalbstündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade. Die dunkelrote Lösung wurde angesäuert und die ausgefällte gelbe Säure abfiltriert.

Die Säure ist in organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich, sie wurde daher gereinigt durch Suspension in viel kochendem Wasser und Zugabe von soviel Alkali als eben zur Lösung genügte. Dabei bildet sich ein wenig lösliches Mononatriumsalz, das beim Stehen der Lösung in der Kälte in roten Nadeln auskristallisiert. Die Kristalle enthalten Kristallwasser, das wasserfreie Salz ist gelb. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde es in Lösung gebracht, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die gelbe Säure abfiltriert und gründlich gewaschen. Schmelzpunkt 204° (unter Zersetzung).

Versuche, das Mononatriumsalz durch Bestimmung des Natriums zu analysieren, waren erfolglos, da die Substanz beim Erhitzen explodiert.

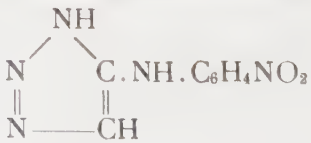
Analyse der Säure:

0,2875 g gaben 0,4593 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.

$C_9H_7N_5O_4$:	C	H
Ber.:	43,37	2,85
Gef.:	43,56	2,93

Seine Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln, seine starke Farbenreaktion und die Bildung von zwei Salzen machen den Körper ungeeignet für Bestimmungen von $\frac{C_n}{C_s}$ und G.

Paranitroanilinotriazol.



s-Form

Dargestellt durch achtstündiges Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure auf 160° mit Wasser im Einschmelzrohr. Beim Ab-

kühlen enthielt das Rohr lange gelbbraune Nadeln nebst einer geringen Menge harziger Zersetzungsprodukte.

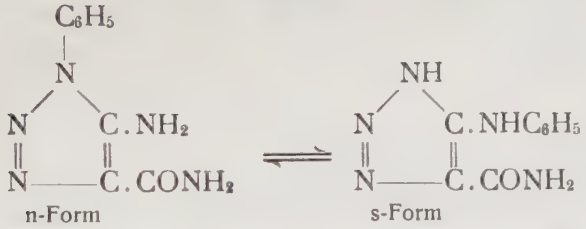
Durch Umkristallisieren aus Wasser wurden lange dünne gelbe Nadeln erhalten, Schmelzpunkt 177°, unscharf. Noch zweimal aus kochendem Wasser umkristallisiert, zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 206° (unter leichter Zersetzung).

Möglicherweise enthielt die erste unreine Substanz etwas Neutralform, da beim Behandeln mit Alkali sich der gröfsere Teil rasch, der übrige erst beim Stehen löste. Das Produkt vom Schmelzpunkt 206° war in Alkali vollständig löslich. Mit Natriumcarbonat lieferte es ein mäfsig lösliches, in roten Prismen kristallisierendes Natriumsalz.

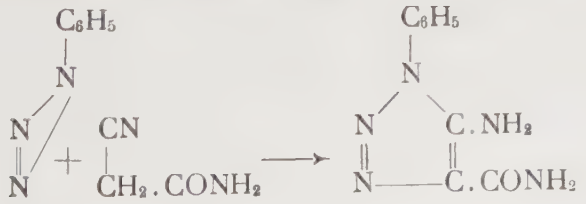
Die saure Form ist löslich in heifsem Wasser, sehr leicht auch in kaltem Aceton und Alkohol, wenig löslich in Benzol.

Wegen der starken Farbreaktion konnte die Lösung nicht titriert werden.

Phenylaminotriazolcarbonsäureamid und Anilinotriazolcarbonsäureamid.



Dargestellt durch Kondensation von Phenylazid mit Cyanacetamid in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat.



Die Reaktion wurde durch einstündiges Schütteln in der Kälte zu Ende geführt. Es entwickelt sich etwas Ammoniak infolge Hydrolyse, die jedoch nur in geringem Mafse stattfindet. Es fällt ein rötlich brauner Niederschlag aus, der Natrium enthält und mit Wasser einen rein weifsen Rückstand hinterläfst. Der letztere schmilzt scharf bei 170°, wird jedoch wieder fest und schmilzt zum zweiten Mal bei 202°.

Neutralform.

Das ursprüngliche Produkt verhält sich neutral gegen Alkalien und hat den Schmelzpunkt 170°.

Wird es jedoch in kochendem Wasser — es ist darin spärlich löslich — aufgelöst, so wandelt es sich teilweise in die saure Form um. Die Lösung wird dabei schwach sauer gegen Lackmus.

Mäfsig löslich in Wasser und Benzol, spärlich auch in Alkohol und schwer in Äther.

Saure Form.

Dargestellt durch Erhitzen der neutralen Form einige Grade über dem Schmelzpunkt. Auch durch rasches Umkristallisieren aus Essigsäure. Schmelzpunkt 202°.

Löst sich leicht in Alkali und kann in alkoholischer Lösung, mit Phenolphtaleïn als Indikator, genau titriert werden.

In organischen Lösungsmitteln ist die saure Form viel weniger löslich als die neutrale; leicht löslich ist sie nur in Alkohol, mäfsig auch in Eisessig; praktisch unlöslich in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff.

Analysen:

Neutrale Form:

0,1460 g gaben 0,2833 g CO_2 und 0,0630 g Wasser.
0,1357 g gaben 41,5 ccm N_2 bei 19,5° und 722,5 mm.

$C_9H_9N_5O$:	C	H	N
Ber.:	53,20	4,47	34,4
Gef.:	52,92	4,79	34,0

Saure Form:

0,1792 g gaben 0,3504 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.

$C_9H_9N_5O$:	C	H
Ber.:	53,20	4,47
Gef.:	53,33	4,52

Titration der sauren Form in alkoholischer Lösung mit Baryt (0,0689 N) und Phenolphtaleïn.

Abgewogen = 0,2845 g.
Verbraucht = 11,55 ccm.
Theorie = 11,62 ccm.

Untersuchung des Schmelzflusses.

Eine kleine Menge der Substanz wurde in ein Probierrohr gebracht und von zwei bis vier Minuten in ein Ölbad von 215° eingetaucht. Dann wurde schnell abgekühlt, in Alkohol gelöst und titriert.

I. Von der n-Form ausgehend:
0,2277 g verbrauchten 8,45 ccm (0,0689 N),
entsprechend 0,1183 g s-Form.
Die Schmelze enthält 51,95% s-Form.

II. Von der s-Form ausgehend:
0,2459 g verbrauchten 9,13 ccm.
Die Schmelze enthält 51,88% s-Form.
Mittelwert: 51,92% s-Form.

Es wurde in alkoholischer Lösung bei 97° eine Gleichgewichtsbestimmung ausgeführt. Die Lösung wurde jedoch rot und es bildeten sich stark sauer reagierende Zersetzungsprodukte. Ferner wurden in verschiedenen Lösungsmitteln Stabilitätsversuche angestellt, indessen zwischen +97° und −10° kein Umwandlungspunkt gefunden.

I. Versuche in zugeschmolzenen Röhren.

Lösungsmittel	Temperatur	Stabile Form
Äthylalkohol Methylalkohol Aceton Wasser Eisessig	Bei 30° 50° und 97°	s-Form

II. Versuche im Dilatometer.

Versuche zeigten, dafs von den beiden Formen die saure spezifisch schwerer ist; ein Fallen im Dilatometer entspricht daher einer Umwandlung in der Richtung n ⟶ s.

Der Versuch zwischen −20° und −10° wurde in einem mit Eis und Salz gefüllten Vakuumgefäfs ausgeführt. Nachdem die Temperatur viele Stunden auf dem kryoskopischen Punkte von Eis und Salz geblieben war, stieg sie nur ganz allmählich. Alle Ablesungen wurden bei −10° ausgeführt, wonach das Gefäfs wieder mit Kältegemisch gefüllt wurde.

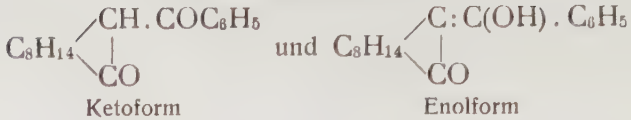
a) Bei −20° bis −10° in Alkohol.

Zeit	Ablesung (−10°)	Schlufsfolgerung
—	32,0 mm	Fallen n ⟶ s
4 Tage	23,1 „	
6 „	20,8 „	

b) Bei 70° in Alkohol.

Zeit	Ablesung	Schlufsfolgerung
—	50,8 mm	
30 Min.	47,5 „	n ⟶ s
50 „	44,0 „	

Benzoylkampfer.[13])



Nachdem Dimroth und Mason gezeigt haben, dafs Benzoylkampfer — welcher in einer Keto- und Enolform existiert — bei 0° für verschiedene Lösungsmittel G = 1,06 hat, wurde versucht zu zeigen, ob innerhalb verwirklichbarer Temperaturgrenzen ein Umwandlungspunkt auftritt.

Die Substanz wurde nach dem von obigen Verfassern angewandten Verfahren dargestellt.

Darstellung:

Dibenzoylkampfer.

Eine Lösung von 150 g Kampfer in 400 g Toluol wurde am Rückflufskühler auf dem Wasserbad mit 15 g Natrium (in kleinen Portionen eingetragen) erhitzt, bis das letztere sich vollständig gelöst hatte. Die Flüssigkeit wurde hierauf in eine Flasche von 1000 ccm Inhalt gegossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde abgegossen, der kristallinische Niederschlag so rasch als möglich zerkleinert und mit einer neuen Schicht Toluol bedeckt. Der Inhalt der Flasche wurde in einer Kältemischung — wobei Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen wurde — abgekühlt und Benzoylchlorid (75 g) in kleinen Mengen unter kräftigem Rühren zugegeben. Anfangs tritt starke Wärmeentwicklung auf, die Temperatur wird indessen möglichst bei 0° oder darunter gehalten. Die gallertartige Masse wurde danach eine Stunde in Eis gelassen, um die Reaktion zu vervollständigen, darauf mit dem gleichen Volumen Wasser ver-

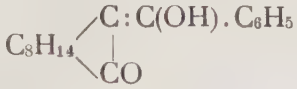
13) Mason, Dissertation, München 1912. — Forster, Journ. Chem. Soc. 79, 987 (1901).

mischt und in einen grofsen Scheidetrichter gegossen. Schliefslich wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Das Toluol wurde zunächst abdestilliert, bis die Temperatur der Dämpfe auf 140° stieg, dann wurde die Flüssigkeit in ein Becherglas gegossen und auf dem Wasserbad erhitzt bis der meiste Kampfer sich verflüchtigt hatte. Nun wurde das halbe Volumen Alkohol zugesetzt und die abgeschiedenen Kristalle im Laufe der nächsten 24 Stunden abfiltriert und ausgewaschen. Zuletzt wurde aus heifsem Alkohol umkristallisiert.

Eine weitere Menge wurde gewonnen durch Dampfdestillation der ersten Mutterlauge bis zur vollständigen Entfernung des Kampfers und des Benzoësäureäthylesters und darauf folgende Zugabe des halben Volumens Alkohol. Ausbeute 34 g. Schmelzpunkt 144°.

Enolform.

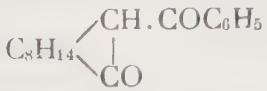


32 g des Dibenzoylderivates wurden in 320 ccm kochendem Alkohol gelöst und zwei Stunden lang am Rückflufskühler mit einer konzentrierten Lösung von 13 g KOH erhitzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und die letzten Spuren durch Lösen des Rückstandes in Wasser und Erhitzen bei 100° entfernt. Hierauf wurde mit Wasser auf 650 ccm verdünnt und ein Strom gutgewaschenes Kohlensäuregas durch die Lösung geleitet. Die sich ausscheidende Enolform wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet und dann schnell aus 120 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute 14,5 g. Schmelzpunkt 89°.

Die so erhaltenen Kristalle zeigten Rotfärbung, die sich durch Lösen in Äther, Ansäuern mit ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure und Abdunsten entfernen läfst.

Ketoform.



Dargestellt nach der von Mason[14]) beschriebenen Methode.

14) Dissertation, München 1912.

Dilatometerversuche.

Es ergab sich, dafs von den beiden Formen des Benzoylkampfers die Enolform das höhere spezifische Gewicht besafs. Ein Fallen im Dilatometer zeigte folglich eine Umwandlung der Keto- in die Enolform an.

Die Bestimmungen wurden mit Alkohol als Lösungsmittel ausgeführt, und zur Beschleunigung der Umwandlung wurde eine Spur Piperidin zugegeben.

A. Bei -20^0 bis -10^0.

Zeit	Ablesung	Temperatur	Isomerisation
0	35,0 mm	-10^0	
5 Tage	33,0 „	-10^0	Keto ⟶ Enol
8 „	31,3 „	-10^0	

B. Bei 0^0.

0	59 „	0^0	
24 Stunden	58,2 „	0^0	Keto ⟶ Enol
60 „	56,5 „	0^0	

C. Bei 30^0, 50^0 und 70^0 fiel das Dilatometer mit äufserster Geschwindigkeit, in einigen Stunden von 10 mm auf 50 mm.

Daher fand sich zwischen -10^0 und $+70^0$ kein Umwandlungspunkt. Der Temperaturkoeffizient von G für die Benzoylkampfer ist anscheinend sehr klein. Versuche im Einschlufsrohr bei 0^0 und 30^0 zeigten auch eine rasche Isomerisation der Keto- in Enolform.

Anhang.

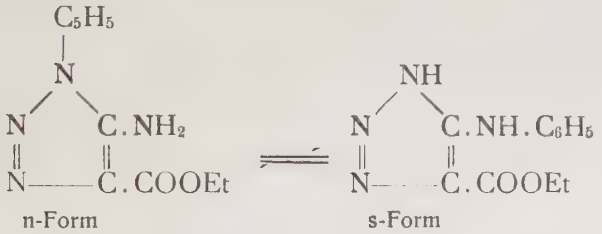
Einflufs der Konzentration auf das Gleichgewicht.

Im Falle eines Gleichgewichtes zwischen zwei Isomeren in Lösung, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz, dafs bei einer beliebigen Temperatur das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Formen sich mit der Verdünnung nicht ändern darf, – immer unter der Annahme, dafs das Molekulargewicht in Lösung in beiden Fällen normal ist. Jedoch hat neulich Hantzsch[15]) auf Grund von Untersuchungen

15) Annalen 384, 135 (1911).

über Absorptionsspektra, welche keine Übereinstimmung mit dem Beerschen Gesetz zeigten, die Ansicht ausgesprochen, dafs dieses Verhältnis der Konzentrationen in manchen Fällen sich ändern kann, selbst in sehr starken Verdünnungen. Ferner hat K. H. Meyer[16]) gefunden, dafs sich das Gleichgewicht des Acetessigesters in verschiedenen Lösungsmitteln, in Verdünnungen bis $^n/_5$ und $^n/_{10}$, zugunsten der Enolform verschiebt. Die eng übereinstimmenden Werte für G in verschiedenen Lösungsmitteln, die bereits bei Untersuchungen,[17]) welche sich mit dem Dimroth-van't Hoffschen Gesetz befafsten, erhalten wurden, zeigen, dafs in diesen Fällen die Abweichungen von dem Massenwirkungsgesetz nicht sehr grofs sein können.

In den nun folgenden Versuchen wurde das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen des Phenylaminotriazolcarbonsäureesters



im Hinblick auf ihr Verhalten bei Änderung der Verdünnung in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Resultate zeigten, dafs sich in allen Fällen mit wachsender Verdünnung das Gleichgewicht zu einem gewissen Betrag zugunsten der sauren Form verschob. Die Veränderung in Äthylenbromid war ziemlich beträchtlich. Es ist jedoch zu bemerken, dafs in den meisten Fällen die Verschiebungen nicht viel gröfser als die möglichen Versuchsfehler sind, und dafs gerade in Äthylenbromid die gröfsten Störungen der Analysenergebnisse beobachtet wurden. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate, die Zahlen bedeuten den gefundenen Prozentsatz von saurer Form, während die angegebene Normalität sich auf die reine Substanz vor dem Eintreten des Gleichgewichts in der Lösung bezieht.

16) Ber. 44, 2718 (1911).

17) Dimroth, Ann. 377, 127 (1910). — Mason, Dissertation, München 1912.

Verdünnung	Alkohol	Äther	Äthylen-Bromid	Acetophenon	
		Im Schmelzfluſs = 52,50			
4 N	69,80	—	—		% s
N	74,45	—	—	0,862 N	70,7
0,5 N	76,09	89,15	—		
0,2 N	76,60	90,70	—		
0,1 N	77,40	91,05	73,92	0,172 N	72,85
0,05 N	77,89	92,79	77,36	0,086 N	73,10
0,025 N	78,81	94,36	84,47		

In allen diesen Fällen steigt, wie aus dem niedrigen Wert in der Schmelze zu erwarten war, der Prozentsatz der sauren Form rasch bis zu Verdünnungen von ungefähr N, danach ändert er sich zu einem viel geringeren Betrag.

Die Werte sind, besonders bei höheren Verdünnungen, bis zu einem gewissen Grad durch Spuren sauerer Zersetzungsprodukte beeinfluſst, welche sich bei dem langen Erhitzen auf 100°, welches bis zur Erreichung des Gleichgewichts nötig war, gebildet hatten. Diese leichte Zersetzung ist um so gröſser, je mehr Lösungsmittel vorhanden ist.

Um zu entscheiden, ob die Verschiebungen des Gleichgewichtes durch entsprechende Veränderungen des Molekulargewichtes, d. h. durch teilweise, bei wachsender Verdünnung abnehmende Assoziation sich erklären lieſsen, wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode ausgeführt. Wenn auf dieser Grundlage die Abweichungen sich erklären lassen, so ist, da ja wachsende Verdünnung die saure Form begünstigt, zu erwarten, daſs die neutrale Form in konzentrierten Lösungen stärker assoziiert ist.

Diese Vermutung wird jedoch durch die erhaltenen Resultate nicht bestätigt, die letzteren wiesen im allgemeinen auf eine teilweise Assoziation hin, aber ein Zusammenhang zwischen diesen und Gleichgewichtswerten lieſs sich nicht nachweisen. Bis jetzt ist also dieses Gebiet noch nicht aufgeklärt.

Experimenteller Teil.

A. Gleichgewichtsbestimmungen.

Diese wurde auf die Seite 20 beschriebene Weise ausgeführt. Kontrollröhren enthielten das Lösungsmittel allein, um zu entscheiden,

ob sich aus dem Lösungsmittel während des Zuschmelzens oder Erhitzens saure Produkte bildeten. Mit jedem verwendeten Lösungsmittel wurden von der reinen Säure Vergleichstitrationen ausgeführt, um die Genauigkeit der Analyse zu sichern.

Um eine vollständige Reihe von Werten zu erlangen, wurde das Gleichgewicht zuerst in der Schmelze, dann in der konzentriertesten Lösung, welche die einzelnen Lösungsmittel lieferten, usw. in wachsender Verdünnung bis $^{n}/_{20}$ oder $^{n}/_{40}$ bestimmt, wobei die Verdünnungen in der ursprünglichen Lösung vor dem Eintreten des Gleichgewichts gemessen wurden.

Alle Versuche wurden bei 97° in kochendem Wasserbade angestellt und dauerten in der Regel 48 Stunden.

I. In alkoholischer Lösung (Baryt = 0,0688 N).

Form	Abgewogen	Lösungsmittel	Mol. Lösungsmittel auf 1 Mol. Substanz	Titer	% s-Form	Normalität
n	0,4108 g	—	—	13,65 cc	53,04	Im Schmelzfluss 52,50 [18]
s	0,4187	—	—	13,62	52,04	
n	0,4106	—	—	13,60	52,86	
s	0,4002	—	—	13,06	52,07	
n	0,4642	0,50 cc	4,31	20,33	69,80	4 N
s	0,4642	0,50	4,31	20,28		
n	0,4642	2,00	17,26	21,70	74,45	1
s	0,4642	2,00	17,26	21,71		
n	0,4642	4,00	34,5	22,20	76,09	0,50
s	0,4642	4,00	34,5	22,03		
n	0,4642	10,00	86,3	22,35	76,60	0,20
s	0,4642	10,00	86,3	22,21		
n	0,4642	20,00	173	22,60	77,40	0,10
s	0,4642	20,00	173	22,41		
n	0,4642	40,00	345	22,52	77,89	0,05
s	0,4642	40,00	345	22,78		
n	0,4642	80,00	690	23,00	78,81	0,025
n	0,4642	80,00	690	22,95		
s	0,4642	80,00	690	22,88		
s	0,4642	80,00	690	22,90		

18) Die Schmelzflufswerte wurden bei 130° gemessen, denn es hatte sich gezeigt, dafs die Substanz in der Nähe dieser Temperatur nur einen sehr kleinen Temperaturkoeffizient hatte.

Aus den obigen Resultaten ersieht man, dafs in diesem Falle die Verdünnung auf den Prozentsatz der sauren Form in der Gleichgewichtslösung einen deutlichen Einflufs ausübt, indem wachsende Verdünnung der s-Form begünstigt.

Wie nach dem niederen Schmelzflufswert zu erwarten war, zeigen die Zahlen zwischen 1 N und 0,5 N eine viel raschere Veränderung als bei den höheren Verdünnungen.

II. In ätherischer Lösung (Baryt = 0,0688 N).

Form	Abgewogen	Lösungsmittel	Mol. Lösungsmittel auf 1 Mol. Substanz	Titer	% s-Form	Normalität
n	0,2321 g	2,00 cc	19,46	13,05 cc	89,15	0,50
s	0,2321	2,00	19,46	12,87		
n	0,2321	5,00	48,6	18,44	90,70	0,20
s	0,2321	5,00	48,6	18,20		
n	0,2321	10,00	97,3	13,27	91,05	0,10
s	0,2321	10,00	97,3	13,21		
n	0,2321	20,00	194	13,56	92,79	0,05
s	0,2321	20,00	194	13,42		
n	0,2321	40,00	388	13,78	94,36	0,025
s	0,2321	40,00	388	13,66		

III. In Äthylenbromid.[19])

n	0,2321	10,00	112	14,85	73,92	0,10
s	0,2321	10,00	112	15,01		
n	0,2321	20,00	224	15,54	77,36	0,05
s	0,2321	20,00	224	15,73		
n	0,2321	40,00	448	17,14	84,47	0,025
s	0,2321	40,00	448	17,00		

Bei Anwendung von Äthylenbromid konnten genaue Analysen nur durch Verdünnung des Gleichgewichtsgemisches mit Alkohol gemacht werden, es wurde ein Überschufs von titrierter Säure zugesetzt und mit Baryt zurücktitriert. Die obigen Zahlen sind für äquivalente Mengen des Alkalis berechnet.

19) Verwendetes Baryt = 0,0495 N.

IV. In Acetophenon.[19])

Form	Abgewogen	Lösungsmittel	Mol.Lösungsmittel auf 1 Mol.Substanz	Titer	% s-Form	Normalität
n	0,2000 g	1,00 cc	9,95	12,32 cc	70,7	0,862
s	0,2000	1,00	9,95	12,27		
n	0,2000	5,00	49,7	12,68	72,85	0,172
s	0,2000	5,00	49,7	12,68		
n	0,2000	10,00	99,5	12,75	73,10	0,086
s	0,2000	10,00	99,5	12,72		

B. Molekulargewichtsbestimmungen.

Da die Gleichgewichtsbestimmungen bei 97° gemacht worden waren, wurde zuerst versucht, die Molekulargewichte bei verschiedenen Verdünnungen in der siedenden Lösung zu bestimmen. Aber die so erhaltenen Resultate waren zu unverlässig, um sie zu verwenden, und zuletzt wurde daher die Gefrierpunktserniedrigungsmethode zu Hilfe genommen. In jedem Fall wurden die Bestimmungen bei einem möglichst hohen Grad der Verdünnung ausgeführt.

Die Kolumne m ist berechnet unter der Annahme, dafs jedes Steigen des Molekulargewichtes nur von der Assoziation zu Doppelmolekülen herrührt.

Theorie für $C_{11}H_{12}N_4O_2 = 232$.

v = Verdünnung.

m = % vorhandener Doppelmoleküle.

Berechnung von m.

Z. B. Molekulargewicht gefunden = 243.

Angenommen, es seien m-Doppelmoleküle auf je 100 vorhanden, dann geben $(100 - m - 2m) = (100 - m)$ Moleküle fester Substanz in Lösung, 100 Moleküle.

Folglich $M = \frac{100 + m}{100} . 232 = 243.$

Also $m = \frac{100(243-232)}{232} = 4{,}74.$

19) Verwendetes Baryt = 0,0495 N.

I. In Äthylenbromid.

Form	Abgewogene Substanz	Abgewogenes Lösungsmittel	Erniedrigung	M	v	m
n	0,0869 g	50,00 g	0,089°	231	64	—
n	0,1742	„	0,174°	236	30,3	1,72
n	0,2624	„	0,249°	243	20,1	4,74
n	0,3496	„	0,329°	251	15,1	8,19
s	0,0900	50,79	0,081°	258	59,5	11,2
s	0,1886	65,90	0,117°	288	36,9	24,1
	II. In Eisessig.					
n	0,1373	23,53	0,087°	262	42	12,9
n	0,2762	„	0,172°	266	21	14,6
n	0,4248	„	0,260°	272	10	17,2
s	0,1439	27,02	0,089°	233	48	—
s	0,2846	„	0,178°	232	25	—
	III. In Acetophenon.					
n	0,0722	20,01	0,078°	261	62,5	12,8
n	0,5970	„	0,654°	258	7,55	11,2
n	0,9883	„	1,065°	262	4,56	12,8
s	0,0676	18,58	0,065°	251	62,0	8,19
s	0,1723	„	0,207°	253	24,3	9,05
s	0,3369	„	0,411°	250	12,4	7,78

Experimenteller Teil B.

Versuche mit α- und β-Benzoylformaldehydrazon.

$C_6H_5 . CO . CH : N . NHC_6H_5$.

Darstellung.[20])

Benzoylessigester (27 g) wurde mit Ätzkalilösung (10 g KOH in 190 g Wasser) 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die alkalische Lösung des Kaliumsalzes der Benzoylessigsäure wurde darauf durch Nafsfilter abfiltriert und zu einer Lösung von Diazoniumchlorid (13,1 g Anilin, KAc und $H\bar{A}_c$) hinzugefügt. Die gelblichrote Fällung

20) Bamberger, B 34, 2000 (1901).

wurde nach viertelstündigem Stehen abfiltriert, zweimal aus Alkohol und schliefslich aus hochsiedendem Ligroin bis zu konstantem Schmelzpunkt umkristallisiert.

Auf diesem Wege erhält man die α-Form, schwach orangefarbene Prismen. Schmelzpunkt 114°—115°.

Beim Kristallisieren der obigen Substanz aus Alkohol erhält man die β-Form. Goldgelbe Blättchen. Schmelzpunkt 135°—138°.

A. Stabilitätsversuche.

Diese wurden mit einem Dilatometer in folgender Weise ausgeführt. Ein ungefähr 12—15 cm langes weites Glasrohr wurde an eine lange Kapillare angeschmolzen und die Verbindungsstelle durch einen Stopfen aus einem dünnen Glasstab lose verschlossen. Eine innige Mischung der α- und β-Form mit dem betreffenden Lösungsmittel befeuchtet, wurde hierauf in das weite Rohr gebracht und das offene Ende zu einer dicken Kapillare ausgezogen. Dann wurde mit einer Quecksilberpumpe evakuiert und unter Quecksilber abgebrochen; das letztere stieg empor und füllte die Röhre aus. Nach erneutem Zuschmelzen der Kapillare war der Apparat gebrauchsfertig.

Die Bestimmungen bei 0° wurden in einem Bad von schmelzendem Eis ausgeführt, die bei höheren Temperaturen in einem Thermostaten. Die Isomerisation vollzieht sich auch bei niederen Temperaturen so rasch, dafs die Versuche in wenigen Stunden beendet waren.

Um die Richtung der durch ein Steigen oder Fallen des Dilatometers angezeigten Isomerisation zu bestimmen, mufsten vorher die relativen spezifischen Gewichte der beiden Formen bestimmt werden. Dies geschah qualitativ durch Eintauchen ausgewählter Kristallsplitter in starke luftfreie Salpeterlösung und Verdünnen, bis die eine Form untersank, die andere oben schwamm. Mehrere wiederholte Versuche erwiesen, dafs die β-Form spezifisch schwerer war.

Unter Ligroin (Siedepunkt 120°—150°) bei 0°.

Zeit	Ablesung	Resultat
0 Minuten	46,0 mm	
20	45,0	unter Ligroin bei 0°
60	44,0	
210	43,5	α ⟶ β
300	43,1	
450	43,0	
24 Stunden	41,8	

Unter Alkohol bei 0°.

Zeit	Ablesung	Resultat
0 Minuten	23,0 mm	
20	22,0	unter Alkohol bei 0°
40	21,0	
70	20,7	α ⟶ β
90	20,2	
130	19,9	
160	19,4	
24 Stunden	18,6	

B. Versuche in zugeschmolzenen Röhren.

Lösungsmittel	Temperatur		Ausgangsform		Endprodukt
Alkohol	55°	48 Std.	α	⟶	β
			β		β
Ligroin	55°		α	⟶	β
			β		β
Alkohol	110°	3 Std.	α	⟶	β
			β		β
Ligroin	110°		α	⟶	β
			β		β

Die β-Form wurde jedesmal an ihrem Aussehen und Schmelzpunkt erkannt. Der letztere war immer annähernd 136°—140°.

Gleichgewichtsbestimmungen.

Das Benzoylformaldehydrazon kann wegen seiner sehr schwach saueren Eigenschaften nicht durch Titration bestimmt werden. Der einzige Weg, einen Einblick in die Veränderungen, die in der Lösung vor sich gehen, zu gewinnen, besteht in der Beobachtung der Volumänderungen, welche unter diesen Bedingungen die Isomerisation begleiten. Diese Veränderungen waren jedoch so gering, dafs sie nicht quantitativ verfolgt werden konnten, aber die Zahlen liefsen deutlich ersehen, welche Form in der im Gleichgewicht befindlichen Mischung vorherrschte; berücksichtigte man dabei die Löslichkeitswerte, so war leicht einzusehen, warum aus dem einen Lösungsmittel die α-Form und aus dem anderen die β-Form auskristallisierte, während ein drittes Lösungsmittel ein Gemisch von beiden ergab.

Der Apparat bestand aus einem Glasgefäfs, dessen beide Enden an feine gleichmäfsigweite Kapillaren angeschmolzen waren. Die Röhren waren so gebogen, dafs sie parallel nahe nebeneinander zu liegen kamen. Eine Millimeterskala wurde so befestigt, dafs der Stand der Flüssigkeit in jedem Schenkel leicht abzulesen war. Um die Füllung des Apparates zu erleichtern, war die eine Kapillare verlängert und wieder senkrecht abwärts gebogen. Beim Eintauchen in den Thermostaten wurde das freie Ende durch Umgeben mit einem langen, an einem Ende verschlossenen und über der Flüssigkeit endigenden Glasrohr geschützt.

Um die Bestimmung auszuführen, wurden der Apparat und ein Kölbchen mit der nötigen Menge Lösungsmittel in den Thermostaten gesetzt; nachdem beide dessen Temperatur angenommen hatten, wurde eine abgewogene Menge gepulvertes Hydrazon in dem Lösungsmittel gelöst und durch Saugen in das Gleichgewichtsgefäfs eingeführt, bis die Lösung das Gefäfs und jede der aufrecht stehenden Kapillaren einige Zentimeter weit füllte. Hierauf wurde in einer Reihe von Ablesungen die Höhe der Flüssigkeit in beiden Schenkeln beobachtet.

Die Füllung des Apparates nahm wegen der Enge der Kapillaren einige Zeit in Anspruch, und mit jedem Lösungsmittel wurden für sich Versuche angestellt, um die Zeit bis zum Eintreten konstanten Volumens zu ermitteln. Dieser Zeitraum betrug in keinem Falle weniger als zwölf Minuten, und einige Male — als der geringen Löslichkeit halber eine sehr enge Kapillare angewendet werden mufste — stieg er auf 22 Minuten. Aus diesem Grunde, die Isomerisation vollzieht sich in Lösung mit grofser Geschwindigkeit, konnten keine quantitativen Messungen angestellt werden. Versuche mit einer Formänderung des Apparates, darin bestehend, dafs ein geschliffenes Ansatzrohr eingefügt wurde, das eine rasche Füllung gestattete, schlugen fehl. Der Schliff durfte nicht eingefettet werden; infolgedessen waren immer undichte Stellen vorhanden, die eine kleine Volumenvergröfserung der Flüssigkeit mehr als aufhob.

In Chloroformlösung 20^0 C.

Zeit bis zum Eintreten konstanten Volumens für das Lösungsmittel allein 22 Minuten.

Die Zahlen unter der Rubrik „Zeit“ wurden vom Beginn des Lösens der Substanz in dem Lösungsmittel an gemessen.

α-Form 0,20 g in 20 ccm.

Zeit	Ablesung	Differenz
0 Min.	—	—
11	164,0 mm	0 mm
12	164,6	+ 0,6
14	164,7	0,7
18	164,9	0,9
22	165,1	1,1
27	164,9	0,9
33	165,0	1,0
58	164,8	0,8
100	164,9	0,9
180	165,0	1,0
Konstant bei	164,9	+ 0,9

In Chloroform. β-Form 0,14 g in 20 ccm. 20° C.

Zeit	Ablesung	Differenz
0 Min.	—	—
13	144,0 mm	0 mm
14	145,8	+ 1,8
15	146,9	2,9
17	147,7	3,7
20	148,0	4,0
23	148,1	4,1
25	148,0	4,0
28	147,8	3,8
35	147,5	3,5
43	147,4	3,4
50	147,1	3,1
65	147,3	3,3
120	147,1	3,1
170	147,2	3,2
Konstant bei	147,1	+ 3,1

Aus den Kurven sieht man, dafs die α-Form in Chloroformlösung praktisch keiner Veränderung unterliegt, dafs hingegen die β-Form zum grofsen Teil isomerisiert ist, ehe Gleichgewicht eintritt. Die Lösung enthält daher hauptsächlich die α-Form.

In Aceton. α-Form 0,8 g in 20 ccm. 20° C.

Zeit	Ablesung	Differenz
0 Min.	—	—
8	167,2 mm	0 mm
9	169,5	+2,3
11	169,2	+2,0
13	168,7	+1,5
15	168,1	+0,9
17	167,4	+0,2
19	167,0	−0,2
22	166,7	−0,5
25	165,8	−1,4
31	165,1	−2,1
35	164,8	−2,4
40	164,4	−2,8
70	164,2	−3,0
100	164,0	−3,2
125	163,6	−3,6
240	163,6	−3,6
Konstant bei	163,6	−3,6

Der Apparat mit Aceton allein gefüllt, brauchte zwölf Minuten bis zum konstanten Niveau.

In Aceton. β-Form 0,5 g in 20 ccm. 20° C.

Zeit	Ablesung	Differenz
0 Min.	—	—
5	56,0 mm	0 mm
7	59,1	+3,1
9	60,2	4,2
11	61,1	5,1
13	61,9	5,9
15	62,3	6,3
18	63,1	7,1
20	63,0	7,0
22	63,2	7,2
24	63,6	7,6
26	63,7	7,7
30	63,7	7,7
40	64,0	8,0
51	63,9	7,9
90	63,9	7,9
120	64,0	8,0
Konstant bei	64,0	+8,0

Im Falle des Acetons zeigt die Betrachtung der Kurven, dafs die Lösung ein Gemisch beider Formen in mehr oder weniger gleichen Verhältnissen enthält.

In Alkohol. 20°.

Der Apparat mit Alkohol allein gefüllt, brauchte 22 Minuten bis zum konstanten Niveau.

α-Form 0,15 g in 20 ccm.

Zeit	Ablesung	Differenz
0 Min.	—	—
15	185,7 mm	0 mm
17	186,6	+0,9
20	187,7	2,0
22	187,9	2,2
24	188,1	2,4
31	188,3	2,6
37	188,4	2,7
41	188,4	2,7
50	188,5	2,8
120	188,5	2,8
Konstant bei	188,5	+2,8

β-Form 0,15 g in 20 ccm.

0 Min.	—	—
17	161,5 mm	0 mm
19	163,1	+1,6
22	165,1	3,6
24	165,1	3,6
26	165,0	3,5
30	165,0	3,5
50	165,1	3,6
100	165,0	3,5
180	165,1	3,6
Konstant bei	165,1	+3,6

Die alkoholische Lösung enthält also überwiegend die β-Form, bei der Auflösung der β-Form kann man Volumenänderung nicht feststellen.

Die geringe Löslichkeit der Substanzen in Ligroin, Äther und Benzol liefs Versuche mit diesen Lösungsmitteln nicht zu.

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Volumenänderungen bei den Gleichgewichtsversuchen waren für quantitative Zwecke zu gering, aber es war zu erwarten, dafs die Löslichkeitsverhältnisse über die Tatsache weiteren Aufschlufs geben würden, dafs die α- und β-Form, wie sie durch Kristallisation aus Ligroin bzw. Alkohol erhalten werden, in reinem Zustande sich abscheiden.

Zu der Bestimmung wurde die feinverteilte Substanz mit dem Lösungsmittel 3—4 Minuten gerührt und rasch filtriert. Hierauf wurde die Lösung gewogen, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand wieder gewogen.

Es darf naturgemäfs nur kurze Zeit gerührt werden, denn die Isomerisation in Lösung erfolgt auch bei niederen Temperaturen sehr rasch. Aus demselben Grunde können die erhaltenen Werte nur als angenäherte gelten. Der Wert für die α-Form in Alkohol und für die β-Form in Chloroform ist wahrscheinlich etwas zu hoch.

In Alkohol. 0°.

Form	Lösungsmittel	Rückstand	L	Mittelwert
α	10,55	0,0542	0,515	0,516
	8,88	0,0460	0,518	
β	5,028	0,0518	1,02	0,98
	3,762	0,0352	0,94	

In Chloroform.

Bei 20°

Form	Lösungsmittel	Rückstand	L	Mittelwert	$\frac{L_\alpha}{L_\beta}$
α	5,194 g	1,388 g	26,8	26,6	28,3
	1,406	0,3715	26,4		
β	8,287	0,0820	0,99	0,94	
	8,010	0,0737	0,92		

Bei 0°

α	1,072	0,1974	18,4	18,3	23,8
	3,080	0,5609	18,2		
β	10,566	0,0833	0,79	0,77	
	6,566	0,0488	0,75		

Chemische Versuche mit α- und β-Form.

Es war zu hoffen, dafs auch in dem chemischen Verhalten der beiden Formen sich Unterschiede zeigen würden; dies liefs sich

aber nicht verwirklichen, da das Reaktionsprodukt dasselbe war, von welcher Form man auch ausgehen mochte.

$C_6H_5 . NCO.$

Es wurden verschiedene Versuche angestellt, aber in keinem Falle konnte eine Einwirkung festgestellt werden. Z. B.:

a) 0,93 g α-Form mit 0,50 g C_6H_5NCO in Chloroform gelöst,

b) 0,93 g β-Form mit 0,50 g C_6H_5NCO in Chloroform gelöst.

Das Gemisch wurde zuerst eine halbe Stunde stehen gelassen; als dann keine Erwärmung oder kein Farbenumschlag eintrat, wurde die Lösung zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, darauf wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

Der kristallisierte Rückstand hatte das Aussehen der β-Form und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 136°—140°, es war also unveränderte β-Form. Auch eine geringe Spur von Carbanilid wurde gefunden.

Der Versuch wurde in Äther unter Zugabe einer Spur Na_2CO_3 wiederholt, aber auch nach eintägigem Stehen und darauf folgendem sechsstündigen Kochen fand keine Veränderung statt.

Bromierung (in Ätherlösung).

Beide Körper liefsen sich in Lösung in der Kälte leicht bromieren und gaben dabei dasselbe Produkt. Überschufs von Brom lieferte ölige Produkte, aber mit einem geringeren Anteile des Reagens erhielt man eine blafsgelbe kristallinische Verbindung.

Aus Alkohol umkristallisiert, Schmelzpunkt 204°.

1. Während der Reaktion entwickelt sich etwas HBr, ein Beweis, dafs die Reaktion nicht additiv ist.
2. Beim Kochen mit Jodkaliumlösung wird kein Jod in Freiheit gesetzt, folglich ist die Substanz wahrscheinlich kein Substitutionsprodukt einer Enolform.
3. Ein Molekül HBr scheint sehr locker gebunden, denn Zugabe von kaltem alkoholischen Kali verursacht einen sofortigen Farbenumschlag von gelb in braun unter Ausfällung von KBr. Der so entstandene Körper enthält noch Brom.
4. Der Bromkörper gab mit Alkohol eine Lösung, in welcher HBr sich scharf titrieren liefs.

5. Aus Alkohol und Benzol umkristallisiert, hatte die Bromverbindung denselben Schmelzpunkt 204°. Es ist also wahrscheinlich, dafs die Möglichkeit einer Isomerisation in der Muttersubstanz nicht besteht.

Analyse der Bromverbindung:

Brombestimmung.

0,2044 g ergaben 0,1996 g AgBr.

Gef.: = 41,58% Br.

$C_{14}H_{12}N_2OBr_2$: = 41,63% Br.

C- und H-Bestimmung.

0,1752 g ergaben 0,2810 g CO_2 und 0,0430 g H_2O.

	C	H	
Gef.:	43,74	2,73	
$C_{14}H_{12}N_2OBr_2$:	43,76	3,15	(Addition).
$C_{14}H_{10}N_2OBr_2$:	43,98	2,64	(Substitution).

Die chemischen Eigenschaften der Substanz scheinen darauf hinzuweisen, dafs sie die Bromverbindung als Hydrobromid eines kernsubstituierten Hydrazons darstellt.

$$C_6H_5 . CO . CH:N . NH . C_6H_5 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5 . CO . CH:N . NH . C_6H_4Br, HBr.$$

Bei der Titration der Verbindung in alkoholischer Lösung wurden Zahlen erhalten, die annähernd der obigen Formel entsprachen. Der Titer schwankte innerhalb engen Grenzen.

$FeCl_3$.

Keine Form des Hydrazons ergab irgendwelche Farbreaktionen.

KOH.

Da die α- und β-Form schwach sauer sind, so liefern Alkalien einen gewissen Betrag von Salz, begleitet von leichter Farbenänderung; diese schien jedoch identisch, mochte man von der einen oder der anderen Form ausgehen.

Es zeigten sich gewisse Ähnlichkeiten mit dem Benzalhydrazon, $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$ bei der Bromierung. Das letztere gibt bei der Behandlung mit Brom ebenfalls ein blafsgelbes Pulver, das jedoch sehr unbeständig ist, wie sein Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt. Es zersetzt sich sogar beim Stehen.

Alkohol, Toluol und Wasser lösen es in der Kälte unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Ligroin, welches keine lösende Wirkung ausübt, läfst die Substanz unverändert.

Das von der Säure befreite Produkt enthält noch ein Atom Brom und schmilzt bei 115°—117°.

Die Titration der Säure des ursprünglichen Produkts gab wechselnde, annähernd der Theorie entsprechende Werte für

$$C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4Br,\ HBr.$$

Lebenslauf.

Ich, Harold Gordon Rule, wurde am 23. Juni 1887 zu London geboren. Bis Juli 1905 besuchte ich die Mittelschule in Plymouth und Hochschule in Glasgow. Im Herbst 1906 bezog ich die London University — Birkbeck College —, wo ich im Juni 1909 als „Bachelor of Science" promovierte. Alsdann war ich als Assistent des Prof. Mc Kenzie (Birkbeck College) bis Juli 1910 tätig. Im Herbst 1910 bezog ich die Ludwig-Maximilians-Universität zu München, wo ich seither studiert habe.